

PAT-NO: JP407094787A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07094787 A
TITLE: THERMOELECTRIC TRANSDUCER
PUBN-DATE: April 7, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
KONDO, AKIRA
YAMADA, CHOMEI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOKAI CARBON CO LTD	N/A

APPL-NO: JP05256465
APPL-DATE: September 20, 1993

INT-CL (IPC): H01L035/22, H01L035/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a transducer of improved conversion efficiency by a combination of a p-type semiconductor and an n-type semiconductor, which comprise carbide having porosities within a specific range.

CONSTITUTION: A transducer is the combination of a p-type semiconductor and an n-type semiconductor. The p-type semiconductor is silicon carbide solid solution which contains a group III element such as boron or aluminum as an acceptor, and the n-type semiconductor is silicon carbide solid solution which contains a group V element such as phosphorus or nitrogen as a donor. The p-type semiconductor and the n-type semiconductor are made of carbide whose porosity is within a range of 65-95%. If the porosity of the silicon carbide is less than 65%, a thermal conductivity is high and the performance of the transducer is degraded. If the porosity is larger than 95%, the mechanical strength is degraded and the silicon carbide becomes fragile, so that it is easy to be damaged by a thermal stress. With this constitution, the heat-resistant properties and the chemical stability can be improved and, further, the conversion efficiency can be improved.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-94787

(43) 公開日 平成7年(1995)4月7日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 35/22				
35/00	S			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-256465

(22) 出願日 平成5年(1993)9月20日

(71) 出願人 000219576

東海カーボン株式会社
東京都港区北青山1丁目2番3号

(72) 発明者 近藤 明

静岡県御殿場市川島田929-18

(72) 発明者 山田 朝明

静岡県御殿場市川島田940-5

(74) 代理人 弁理士 高畑 正也

(54) 【発明の名称】 熱電変換素子

(57) 【要約】

【目的】 炭化珪素の多孔質成形体からなる安定材質と優れた変換効率を備える高性能な熱電変換素子を提供する。

【構成】 気孔率が各65～95%の範囲にあるp型半導体およびn型半導体の多孔質炭化珪素成形体を接合してなる熱電変換素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気孔率が各65～95%の範囲にあるp型半導体およびn型半導体の多孔質炭化珪素成形体を接合してなることを特徴とする熱電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多孔質の炭化珪素成形体からなる安定した材質と優れた変換効率を備える熱電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】熱電変換は、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する機構で既に熱電発電や熱電冷却としての実用が図られているが、特に排熱を有効利用する熱電発電用として注目されている。熱電変換の性能は、ゼーベック係数、電気伝導率および熱伝導率に主に依存するため、素子の構成材質としてはこれらの特性が大きな選定要素となる。従来、熱電変換素子の材料として、テルル化ビスマス、テルル化鉛、珪素-ゲルマニウム合金等が用いられてきたが、その後、良電導性の化合物半導体であって材質的に優れた耐熱性および化学的安定性を具備する炭化珪素が熱電変換材料として検討されている。

【0003】例えば、特開昭60-16476号公報には、一端子が炭化珪素で、他端子が金属珪素、珪化モリブデン、珪化鉄等により構成された炭化珪素系熱電素子が開示されている。しかしながら、この材質構成では高温使用に際し接合物質の熱膨張差による熱応力により接合部が剥離する危険性があるうえ、金属珪素等は炭化珪素に比べて融点が高いため、炭化珪素本来の優れた耐熱性が十分に発揮されない。また、特開平1-194373号公報には、高温排ガスを対象とする熱電発電用に好適な熱電変換材料として炭化珪素と炭化鉄の微粒子結晶からなる複合系の材質が提案されているが、この場合にも炭化鉄の耐熱性が低く、また酸化され易いという難点がある。

【0004】このほか、優れた耐熱性と高いゼーベック係数を有する熱電変換材料として、炭化珪素粒子の表面に炭化珪素の被覆層を形成したものが提案（特開平2-71568号公報）されている。ところが、材料形成に煩雑な被覆操作を要するためにコスト高になる問題点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】熱電変換素子は、両端に温度差を与えて生じる熱起電力を介して発電する機構であるため、性能向上を図るためには可及的に素子自身の熱伝導率が低いことが望ましい。本来、炭化珪素は熱伝導率の高い材料であるが、炭化珪素成形体の密度を下げ、組織を多孔質にすると相対的に熱伝導率が低くなることが知られている。しかし、これまで炭化珪素の多孔組織を利用して熱電変換素子を構成しようという試みは

なされていない。

【0006】本発明は、炭化珪素成形体の多孔質組織を巧みに利用することにより開発に成功したもので、炭化珪素単味の多孔質成形体からなる安定した材質性状と優れた変換効率を発揮する高性能な熱電変換素子の提供を目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明による熱電変換素子は、気孔率が各65～95%の範囲にあるp型半導体およびn型半導体の多孔質炭化珪素成形体を接合してなることを構成上の特徴とする。

【0008】炭化珪素は化合物半導体であるが、本発明の熱電変換素子はp型半導体とn型半導体を組み合わせて構成される。このうち、p型半導体は硼素やアルミニウムなどのIII族元素をアクセプタとして固溶化した性状の炭化珪素であり、n型半導体はリンや窒素などのV族元素がドナーとして固溶した炭化珪素である。添加物は炭化珪素結晶中への固溶限界まで固溶させることが好適である。

【0009】本発明の熱電変換素子は、前記のp型半導体およびn型半導体からなる炭化珪素が各65～95%の気孔率を備える多孔質成形体であることが要件となる。この理由は、炭化珪素成形体の気孔率が65%未満では熱伝導率が高くなって熱電変換素子としての性能向上が図れず、他方、95%を超える気孔率組織となると機械的強度が極端に低下して材質が脆弱化し、熱応力に作用により容易に素子の損傷を招くためである。接合する2種類の多孔質炭化珪素成形体の気孔率は、両者が前記の範囲にあれば相互に相違しても差し支えないが、最も好ましい状態は両者が同一の気孔率を示す場合である。

【0010】このような多孔質炭化珪素成形体を製造するには、例えばポリウレタンフォームのような有機質多孔発泡体に所定の炭化珪素粉末を分散させたスラリーを含まし、余剰のスラリーを除去したのち乾燥、焼成し、得られた焼成体に前記炭化珪素粉末のスラリーを再度含まし、同様に余剰スラリーを除去後、乾燥、焼結処理する方法が好適に適用される。この方法において、n型半導体の多孔質炭化珪素成形体を得る場合には、原料に炭化珪素粉末を用い焼結処理を窒素雰囲気下でおこない、またp型半導体の多孔質炭化珪素成形体を得る場合には炭化珪素粉末スラリーにアルミナや硼酸等の粉末を混入し、焼結処理をアルゴン雰囲気下でおこなうことによって製造することができる。成形組織の気孔率は、用いる有機質多孔発泡体の目開き、含ますスラリーの粘度を適宜に調整することによって制御することができる。

【0011】このようにして製造したp型半導体およびn型半導体の多孔質炭化珪素成形体は、所定の形状に加工したのち接合面を接合する。接合操作は、炭化珪素粉

末と炭素粉末をフェノール樹脂液に均一分散させた結合材ペーストをp-n接合面に塗布して接合し、硬化後、珪素蒸気中で1420℃で加熱することにより接合層を炭化珪素化する方法を適用することが好ましい。かかる接合操作を介して接合面が一体強固に結合した熱電変換素子が得られる。

【0012】

【作用】一般に、半導体による熱電変換材料はp-n接合面を形成して得られるが、炭化珪素はドーパする不純物によってp型半導体にも、n型半導体にもなる。したがって、炭化珪素単独でp-n接合による熱電変換素子を形成することが可能となる。しかし、熱電変換素子の性能指数Zは、 $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot K)$ [α はゼーベック係数、 ρ は比抵抗、Kは熱伝導率]で表されるため、熱伝導率を可及的に低くすることが性能を向上させるために重要な要件となる。

【0013】本発明によれば、気孔率が各65～95%の範囲にあるp型半導体およびn型半導体からなる多孔質炭化珪素成形体を選択することにより熱伝導率を低減化し、同時に成形体組織としての実用強度を維持することによって高性能の熱電変換素子を開発することに成功したものである。したがって、素子が同一の炭化珪素成形体を接合して構成されているため、熱膨張差によって接合面が剥離することがなく、かつ炭化珪素特有の耐熱性および化学的安定性がそのまま発揮される変換効率に優れた熱電変換素子の提供が可能となる。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比しながら詳細に説明する。

【0015】実施例1

(1) n型半導体の多孔質炭化珪素成形体の調製
平均粒子径20 μ mの α 結晶系の炭化珪素粉末とポリビニルアルコール水溶液(濃度1重量%)を攪拌混合して均質なスラリーを調製した。このスラリーに三次元網目構造の軟質ポリウレタンフォーム(#20)を浸漬して含浸処理したのち、含浸した軟質ポリウレタンフォームを引上げ、余剰のスラリーを遠心分離により除去した。これ*

*を30℃の温度で乾燥し、更に大気中、400℃の温度で焼成してポリウレタン成分を分解揮散させた。ついで、焼成体に再度前記のスラリーを真空下で強制含浸し、余剰のスラリーを遠心分離により除去して80℃で乾燥した。乾燥後の成形体を窒素雰囲気中に保持された加熱炉に移し、2050℃の温度で焼結処理を施した。このプロセスにおいて、含浸するスラリーの粘度を調整して異なる気孔率を備えるn型半導体の多孔質炭化珪素成形体を調製した。

10 【0016】(2) p型半導体の多孔質炭化珪素成形体の調整

前記(1)と同一のスラリーに炭化珪素に対して3重量%のアルミナ粉末を混入し、焼結時の雰囲気アルゴンに代えたほかは前記(1)と同一の操作および条件により、気孔率の異なるp型半導体の多孔質炭化珪素成形体を調製した。

【0017】(3) p-n接合

上記で得られた同一の気孔率を有するp型半導体およびn型半導体の多孔質炭化珪素成形体を選定し、所定の角柱形状に加工したのち接合面に結合材ペーストを塗布した。結合材ペーストとしては、 α 結晶系の炭化珪素粉末と炭素粉末をフェノール樹脂初期縮合物に均一分散させたものを用いた。塗布後、接合面を密着させた状態で樹脂成分を硬化し、ついで珪素蒸気中で1450℃の温度で加熱処理して接合層を炭化珪素に転化させた。

【0018】(4) 性能の評価

得られた各熱電変換素子につき、熱伝導率(800℃加熱時)と比抵抗(800℃加熱時)を測定し、熱電変換素子としての性能指数を評価した。性能指数Zは、 $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot K)$ 式 [α :ゼーベック指数(μ V/℃)、 ρ :比抵抗、K:熱伝導率]により算出した。ついで、p-n接合面を銀ペーストによりリード線を接続し、接合面を800℃に加熱して発電効率を測定し、同時に測定時の状況を観察した。これらの結果を、熱電変換素子の気孔率と対比させて表1に示した。

【0019】

【表1】

例No.	気孔率 (%)	熱伝導率 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)	比抵抗 (Ωcm)	性能指数 ($\times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	発電効率 (%)	状況
実施例 1	67	0.48	7.3	5.0	7.5	良好
” 2	82	0.36	8.2	6.0	7.8	”
” 3	90	0.32	8.7	6.3	8.1	”
比較例 1	45	0.78	6.0	3.8	4.7	不良
” 2	97	0.30	9.1	6.5	8.2	破損

【0020】表1の結果から、実施例1～3の熱電変換素子は材質の熱伝導率が低い関係で性能指数が向上し、※50 発電効率も良好であったが、気孔率が65%を下回る比較例1の素子では性能指数、発電効率ともに実施例品よ

り劣り、また気孔率が95%を超える比較例2の素子は材質組織が極めて脆弱で、測定中に破損を生じた。

【0021】

【発明の効果】以上のとおり、本発明に係る熱電変換素子は特定範囲の気孔率をもつp型半導体およびn型半導

体の多孔質炭化珪素成形体を接合して構成されているから、炭化珪素本来の高度な耐熱性、化学的安定性等を維持しながら高性能の熱電変換効率が発揮される。したがって、例えば排熱利用による発電用などの目的に供して安定使用が期待される。